



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen:
㉔ Anmeldetag:
㉕ Offenlegungstag:

P 31 01 544.1
20. 1. 81
19. 8. 82

⑤① Int. Cl. 3:
C 07 D 215/16
C 07 D 215/18
C 07 D 215/22
C 07 D 401/10
C 07 D 401/12
A 01 N 43/34

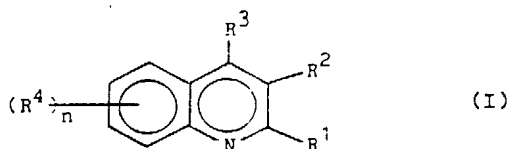
⑦① Anmelder:
Hoechst AG, 6000 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Mildenberger, Hilmar, Dipl.-Chem. Dr., 6233 Kelkheim, DE;
Knorr, Harald, Dipl.-Chem. Dr., 6000 Frankfurt, DE; Bauer,
Klaus, Dr., 6054 Rodgau, DE

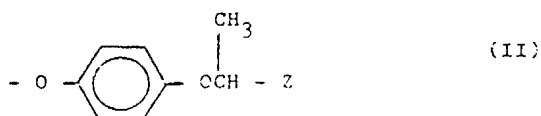
DE 3101544 A 1

⑤④ »Chinolinox-y-phenoxypropionsäurederivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide«

Chinolinox-y-phenoxypropionsäuren der Formel



worin einer der Reste R¹ oder R³ eine Gruppe der Formel

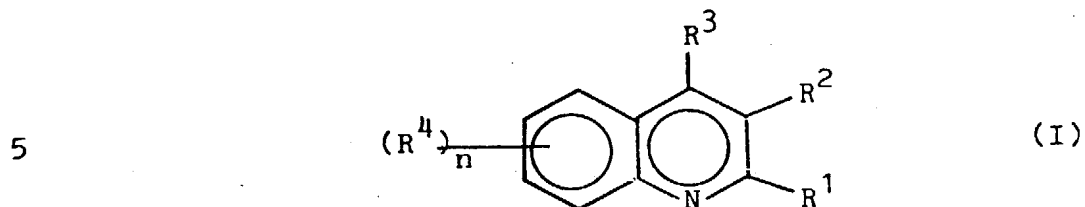


und der andere H, Alkyl, Phenyl, Cl oder Br; R² H, Alkyl, Cl, Br, CN oder COO(C₁-C₄)-Alkyl; R⁴ H, Alkyl, Alkoxy, Dialkylamino, NO₂, CF₃ oder Halogen, n 1 oder 2, oder (falls R² ≠ H) auch O und Z eine Carboxyl-, Carboxylat-, Carbonester-, Thiocarbonester-, (subst.)Carbonamid-, Thioamid-, (subst.)Carbohydrazid- oder Nitrilgruppe bedeuten, sind wirksame Herbizide.

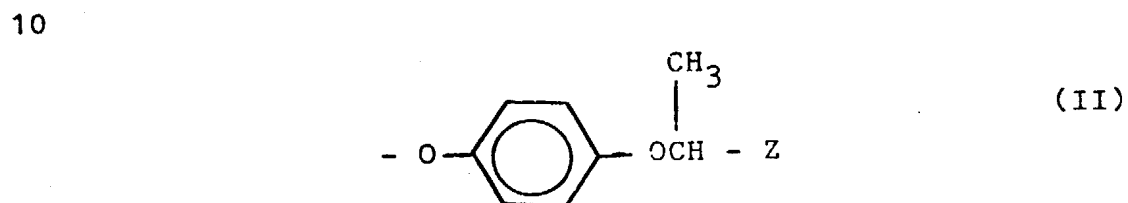
(31 01 544)

Patentansprüche:

1. Verbindungen der Formel I



in welcher einer der Reste R¹ oder R³, bevorzugt
R¹ eine Gruppe der Formel II



15 und der andere Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, Phenyl, Chlor oder Brom ist,

R² Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, Chlor, Brom, CN oder
COO(C₁-C₄)-Alkyl,

20 R⁴ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy,
Di-(C₁-C₄)-alkylamino, Nitro, Trifluormethyl oder
Halogen,

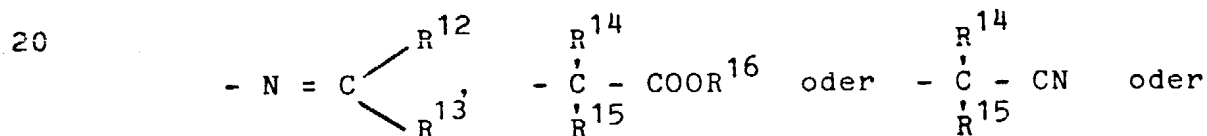
25 n 1 oder 2, sowie für den Fall, daß R² von Wasserstoff
verschieden ist, auch 0,

Z einen Rest der Formel

30 -COOR₅, -COSR₆, -CON<^{R₇}_{R₈}, -CSNH₂,

-CON<^{R₉}_{R₁₀} - N<^{R₁₀}_{R₁₁} oder CN,

- R^5 für Wasserstoff, (C_1-C_{12}) -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 - 6 Halogenatome, vorzugsweise F, Cl, Br und/oder durch OH, (C_1-C_6) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Alkylthio, (C_1-C_6) -Alkoxy- (C_1-C_6) -alkoxy, Halogen- (C_1-C_2) -alkoxy, Methoxyäthoxy-äthoxy, (C_1-C_4) -Alkylamino, Di- (C_1-C_4) -alkylamino, Phenyl, Oxiranyl und Phenoxy substituiert ist, wobei letzteres ebenfalls ein- bis zweifach durch Halogen oder (C_1-C_4) -Alkyl substituiert sein kann; (C_5-C_6) -Cycloalkyl oder Halogen- (C_5-C_6) -alkyl; (C_3-C_6) -Alkenyl, Halogen- (C_3-C_6) -alkenyl oder (C_5-C_6) -Cycloalkenyl; (C_3-C_4) -Alkinyl, das gegebenenfalls ein- oder zweifach durch (C_1-C_6) -Alkyl, Phenyl, Halogen bzw. (C_1-C_2) -Alkoxy substituiert ist; Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis dreifach durch (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Halogen, Nitro oder Trifluormethyl substituiert ist; Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl; Reste der Formeln



- ein Kationäquivalent einer organischen oder anorganischen Base;
- R^6 (C_1-C_6) -Alkyl, das gegebenenfalls durch (C_1-C_4) -Alkoxy, Halogen oder Phenyl substituiert ist, wobei letzteres ebenfalls ein- bis dreifach durch (C_1-C_4) -Alkyl oder Halogen substituiert sein kann; (C_3-C_6) -Alkenyl oder Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis dreifach durch (C_1-C_4) -Alkyl und/oder Halogen substituiert ist;
- R^7 und R^8 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, (C_1-C_6) -Alkyl, Hydroxy- (C_1-C_6) -Alkyl, (C_5-C_6) -Cycloalkyl oder Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis

dreifach durch (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Halogen oder Trifluormethyl substituiert ist (mit der Maßgabe, daß R⁷ und R⁸ nicht gemeinsam Phenyl sind) oder zusammen mit einem Stickstoffatom einen Pyrrolidino,

5 Piperidino- oder Morpholinorest bedeuten,

R⁹ Wasserstoff oder Methyl;

R¹⁰ Wasserstoff, Methyl oder Äthyl;

R¹¹ Wasserstoff, Methyl, Äthyl oder Phenyl;

R¹² und R¹³ (C₁-C₄)-Alkyl und

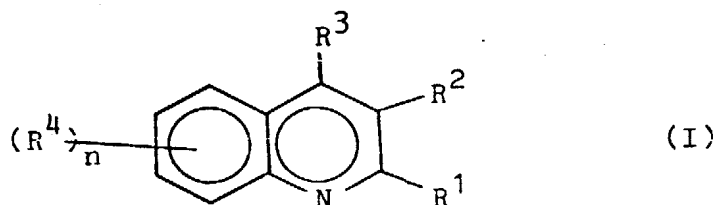
10 R¹⁴ und R¹⁵ Wasserstoff oder Methyl, sowie

R¹⁶ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder ein Kationäquivalent einer anorganischen oder organischen Säure bedeuten.

2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I,
15 dadurch gekennzeichnet, daß man

a) Verbindungen der Formel I

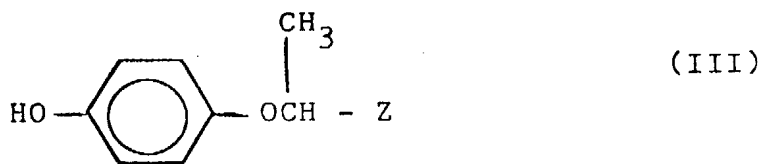
20



25

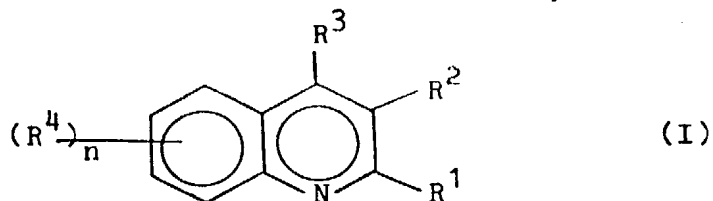
in welcher einer der Reste R¹ oder R³, bevorzugt R¹, ein Halogenatom bedeutet, mit Verbindungen der Formel (III)

30



worin Z die oben genannte Bedeutung hat, umgesetzt,

b) Verbindungen der Formel I



5

in welcher einer der Reste R^1 oder R^3 , bevorzugt R^1 , einen Rest der Formel IV



10

trägt, mit Verbindungen der Formel V



15

in der A Halogen oder eine Sulfoestergruppe, z.B. den Mesyl- oder Tosylrest darstellt und Z die oben angegebene Bedeutung hat, umgesetzt und gewünschtenfalls

20

c) die nach a) und b) erhaltenen Verbindungen durch Verseifung, Salzbildung, Veresterung, Umesterung, Amidierung, Wasserabspaltung oder -anlagerung oder Schwefelwasserstoffanlagerung in anderen erfindungsgemäße Verbindungen der Formel I, in welcher einer der Reste R^1 oder R^3 , bevorzugt R^1 , den Rest der Formel II trägt, überführt.

25

3. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen wirksamen Gehalt an Verbindungen der Formel I.

30

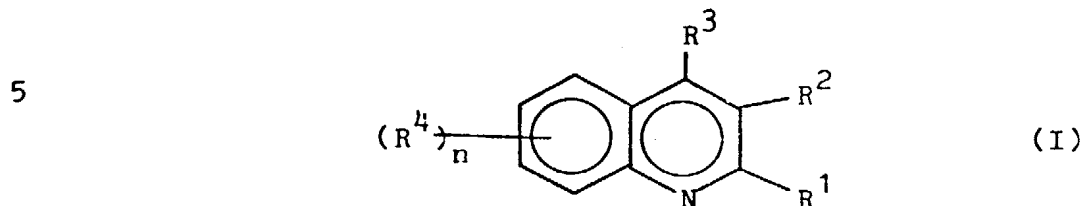
4. Verwendung von Verbindungen der Formel I zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.

5. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wirksame Menge einer Verbindung gemäß Formel I auf die Pflanzen bzw. die von ihnen bewachsene Fläche aufbringt.

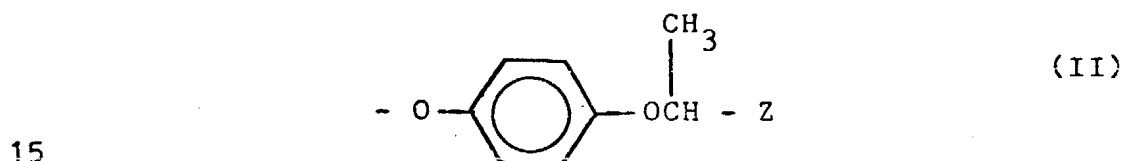
35

Chinolinox-y-phenoxypropionsäurederivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide

Gegenstand der Erfindung sind Chinolinox-y-phenoxypropionsäurederivate der Formel I



in welcher einer der Reste R¹ oder R³, bevorzugt R¹ eine Gruppe der Formel II



und der andere Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, Phenyl, Chlor oder Brom ist,

20 R² Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, Chlor, Brom, CN oder COO(C₁-C₄)-Alkyl,

R⁴ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Di-(C₁-C₄)-alkylamino, Nitro, Trifluormethyl oder Halogen,

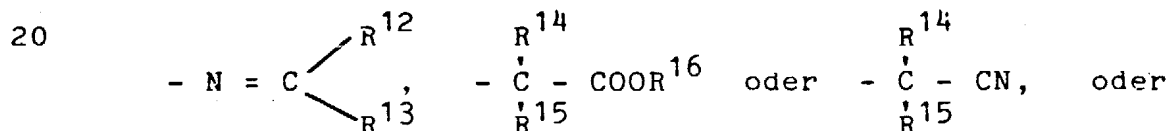
25 n 1 oder 2, sowie für den Fall, daß R² von Wasserstoff verschieden ist, auch 0,

Z einen Rest der Formel

30 -COOR₅, -COSR₆, -CON<^{R⁷}_{R⁸}, -CSNH₂,

-CON<^{R⁹}_{R¹⁰} - N<^{R¹⁰}_{R¹¹} oder CN,

R^5 Wasserstoff, (C_1-C_{12}) -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 - 6 Halogenatome, vorzugsweise F, Cl, Br und/oder durch OH, (C_1-C_6) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Alkylthio, (C_1-C_6) -Alkoxy- (C_1-C_6) -alkoxy, Halogen- (C_1-C_2) -alkoxy, Methoxy-äthoxy-äthoxy, (C_1-C_4) -Alkylamino, Di- (C_1-C_4) -alkyl-amino, Phenyl, Oxiranyl und Phenoxy substituiert ist, wobei letzteres ebenfalls ein- bis zweifach durch Halogen oder (C_1-C_4) -Alkyl substituiert sein kann; (C_5-C_6) -Cycloalkyl oder Halogen- (C_5-C_6) -alkyl; (C_3-C_6) -Alkenyl, Halogen- (C_3-C_6) -alkenyl oder (C_5-C_6) -Cycloalkenyl; (C_3-C_4) -Alkinyl, das gegebenenfalls ein- oder zweifach durch (C_1-C_6) -Alkyl, Phenyl, Halogen bzw. (C_1-C_2) -Alkoxy substituiert ist; Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis dreifach durch (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Halogen, Nitro oder Trifluormethyl substituiert ist; Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl; Reste der Formeln



ein Kationäquivalent einer organischen oder anorganischen Base:

25 R^6 (C_1-C_6) -Alkyl, das gegebenenfalls durch (C_1-C_4) -Alkoxy, Halogen oder Phenyl substituiert ist, wobei letzteres ebenfalls ein- bis dreifach durch (C_1-C_4) -Alkyl oder Halogen substituiert sein kann; (C_3-C_6) -Alkenyl oder Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis dreifach durch (C_1-C_4) -Alkyl und/oder Halogen substituiert ist;

30 R^7 und R^8 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, (C_1-C_6) -Alkyl, Hydroxy- (C_1-C_6) -Alkyl, (C_5-C_6) -Cycloalkyl oder Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis dreifach durch (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Halogen oder Trifluormethyl substituiert ist (mit der Maßgabe, daß R^7 und R^8 nicht gemeinsam Phenyl sind) oder zusammen

mit einem Stickstoffatom einen Pyrrolidino, Piperidino- oder Morpholinorest bedeuten,

R^9 Wasserstoff oder Methyl;

R^{10} Wasserstoff, Methyl oder Äthyl;

5 R^{11} Wasserstoff, Methyl, Äthyl oder Phenyl;

R^{12} und R^{13} (C_1-C_4)-Alkyl und

R^{14} und R^{15} Wasserstoff oder Methyl, sowie

R^{16} Wasserstoff, (C_1-C_4)-Alkyl oder ein Kationäquivalent einer anorganischen oder organischen Säure bedeuten.

10

Im Vorstehenden bedeutet "Halogen" bevorzugt Chlor und Brom. Unter "Kationäquivalent einer anorganischen oder organischen Base" versteht man vorzugsweise Ammonium, Alkali- oder Erdalkalitionen bzw. solche von stickstoffhaltigen organischen Basen wie Pyridin, Triäthylamin, Hydroxyäthylamin oder

15

Tris-hydroxy-äthylamin. Die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in welcher der Rest R^1 oder R^3 , bevorzugt R^1 , den Rest der Formel II

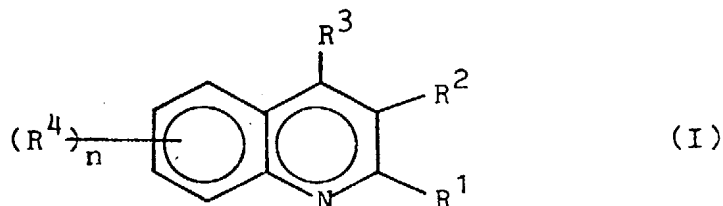
20

bedeutet, lassen sich in an sich bekannter Weise aus bekannten bzw. nach bekannten Verfahren hergestellten Ausgangsmaterialien herstellen.

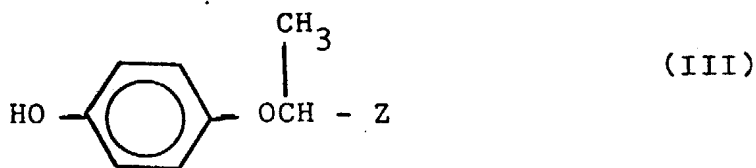
Diese Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß man

25

a) Verbindungen der Formel I

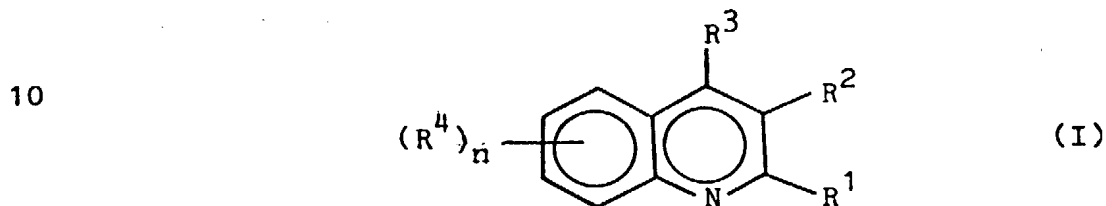


in welcher einer der Reste R^1 oder R^3 , bevorzugt R^1 , ein Halogenatom bedeutet, mit Verbindungen der Formel (III)

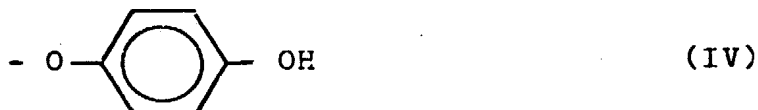


5 worin Z die oben genannte Bedeutung hat, umgesetzt,

b) Verbindungen der Formel I



10 in welcher einer der Reste R^1 oder R^3 , bevorzugt R^1 , einen
15 Rest der Formel IV



trägt, mit Verbindungen der Formel V

20



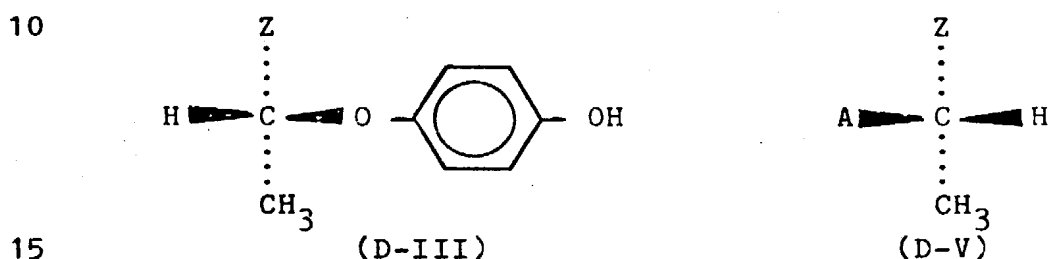
25 in der A Halogen oder eine Sulfoestergruppe, z.B. den Mesyl-
oder Tosylrest darstellt und Z die oben angegebene Bedeutung
hat, umgesetzt und gewünschtenfalls

c) die nach a) und b) erhaltenen Verbindungen durch Versei-
fung, Salzbildung, Veresterung, Umesterung, Amidierung,
30 Wasserabspaltung oder -anlagerung oder Schwefelwasserstoff-
anlagerung in andere erfindungsgemäße Verbindungen der
Formel I überführt.

Durch Verwendung von optisch aktiven Ausgangsmaterialien
35 der Formel III und V können die D- und L-Enantiomeren der
Verbindungen der Formel I, hergestellt werden, in denen das
 α -C-Atom des Propionatrestes das chirale Zentrum darstellt.

Besondere Bedeutung besitzen hierbei die D-Formen, die entsprechende Racemate an herbizider Wirksamkeit übertreffen.

Man erhält die D-Verbindungen, indem man D-2-(4-Hydroxy-
5 phenoxy)-propionsäurederivate (D-III) oder L-Propionsäure-
derivate (D-V) als Reaktionspartner für die Verbindungen der
Formel I mit den Resten R^1 bzw. R^3 = Halogen bzw. R^1 bzw.
 R^3 = Rest der Formel IV verwendet:



Die Umsetzungen von Verbindungen der Formel I mit den Resten
 R^1 bzw. R^3 = Halogen mit Verbindungen der Formel III (D-III)
sowie von Verbindungen der Formel I, die die Reste R^1 bzw.
20 R^3 = Formel IV tragen, mit Verbindungen der Formel V (D-V)
kann in protischen oder aprotischen Lösungsmitteln (z.B.
Wasser, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Sulfolan,
N-Methylpyrrolidon, Hexamethylphosphorsäuretriamid, Aceto-
nitril, Aceton, Methylethylketon, Benzol, Toluol, Xylol,
25 Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol durchgeführt werden, wobei
entweder die Salze von III bzw. der Verbindungen der For-
mel I, bei der die Reste R^1 bzw. R^3 den Rest der Formel IV
tragen, eingesetzt werden oder die freien Phenole Verwendung
finden. Bei Einsatz der freien Phenole sorgt man durch Zu-
30 satz von säurebindenden Mitteln wie anorganischen oder
organischen Basen wie Metallalkoholaten, tertiären Aminen,
Alkali- oder Erdalkalicarbonaten, NaH oder Laugen (NaOH,
KOH) für das Abfangen der entstehenden freien Säuren. Die
Umsetzungstemperaturen liegen zwischen 30 und 250°C bzw.
35 der Siedetemperatur der verwendeten Lösungsmittel und können
innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Vorzugsweise ar-
beitet man bei 90 bis 160°C. Die Ausgangsstoffe der Formel I,

worin die Reste R^1 bzw. R^3 den Rest der Formel IV tragen, lassen sich in einfacher Weise durch Umsetzung von Verbindungen der Formel I mit den Resten R^1 bzw. $R^3 = \text{Halogen}$ mit Hydrochinon herstellen.

5

Zu c)

- Zur Amidierung von Verbindungen der Formel I mit den Resten R^1 bzw. R^3 der Formel II kann man entweder von Estern ausgehen und diese mit Aminen, Ammoniak oder Hydrazinen umsetzen.
- 10 Man verwendet dabei vorzugsweise die gleichen Lösungsmittel wie bei a) und arbeitet bei Temperaturen zwischen 40°C und Rückflußtemperatur. Man kann aber auch zunächst Säuren der Formel I mit den Resten R^1 bzw. R^3 der Formel II in bekannter Weise in Säurehalogenide überführen und diese anschlie-
- 15 Bend mit Ammoniak, Aminen oder Hydrazinen umsetzen. Zur Bindung des freiwerdenden Halogenwasserstoffs ist ein mindestens einmolarer Überschuß der eingesetzten Base erforderlich. Durch Umsetzung des Säurechlorids mit Alkoholen oder Mercaptanen kann man andere Ester oder Thioester der Formel
- 20 I erhalten. Die Umesterung geschieht durch saure oder basische Katalyse. Man setzt den Alkohol, der in den Ester eingeführt werden soll, zweckmäßigerweise im Überschuß zu und destilliert den freiwerdenden, niedriger siedenden Alkohol laufend in dem Maße ab, in dem er bei der Umesterung gebil-
- 25 det wird. Bei der Entwässerung von Amiden zu Nitrilen arbeitet man vorzugsweise in aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen von 50°C bis zur Siedetemperatur. Die anschließende Anlagerung von H_2S zwecks Herstellung von Thioamiden ($\text{Z} = \text{CSNH}_2$) erfolgt zweckmäßig im Autoklaven in Gegenwart
- 30 katalytischer Mengen einer Base (vorzugsweise Ethanolamin) bei Temperaturen zwischen 50 und 150°C . Oximester der Formel I ($\text{Z} = \text{COO} - \text{N} = \text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{R}^{12} \\ \searrow \text{R}^{13} \end{smallmatrix}$) erhält man durch Umsetzung der entsprechenden Säurehalogenide der Formel I mit den Resten R^1 bzw. R^3 der Formel II ($\text{Z} = \text{COHal}$) mit Oximen.

35

Sie können im Bedarfsfall mit anderen Herbiziden, Insektiziden und Fungiziden kombiniert werden. So können sie z.B. im

20.01.81
- 7 - 11 -

3101544

5 Gemüse- und Zuckerrübenanbau, im Obst- und Zierpflanzenanbau sowie in Plantagen, Baumschulen und jungen Forstpflanzungen bei der Bekämpfung von Ungräsern eingesetzt werden. Auch zur Freihaltung von Wegrändern, Bahndämmen u.a. lassen sie sich verwenden.

10 Die erfindungsgemäßen Chinolinverbindungen zeichnen sich im Vorauf- und besonders im Nachauf- angewendet durch eine starke selektive Herbizidwirkung gegen ein- und mehr- jährige grasartige Unkräuter in dicotyledonen und - in einigen Fällen - monocotyledonen Nutzpflanzen aus. Selbst in hohen Dosierungen sind die Mittel verträglich gegenüber vielen wichtigen Kulturpflanzen. Sie eignen sich daher als selektive Herbizide in land- und forstwirtschaftlichen sowie
15 gärtnerischen Kulturen.

20 In niedrigen Dosierungen werden spezifische Effekte beobachtet, die einen Einsatz als Pflanzenwachstumsregulatoren ermöglichen. Die Mittel enthalten die Wirkstoffe der Formel I mit den Resten R^1 bzw. R^3 der Formel II im allgemeinen zu 2 bis 95 Gew.-%. Sie können als benetzbare Pulver, emulgierbare Konzentrate, versprühbare Lösungen, Stäubemittel oder Granulate in den üblichen Zubereitungen angewendet werden.

25

Benetzbare Pulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel. z.B. polyoxäthylierte Alkylphenole, polyoxäthylierte Oleyl-, Stearylamine, Alkyl-
30 oder Alkylphenylsulfonate und Dispergiermittel, z.B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium oder auch oleylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.

35 Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden

Aromaten und Zusatz eines nicht-ionischen Netzmittels, beispielsweise eines polyoxäthylierten Oleyl- oder Stearylamin, erhalten.

- 5 Stäubemittel erhält an durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit, Pyrophillit oder Diatomeenerde.

- 10 Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen auf die Oberfläche von Trägerstoffen, wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranalien üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - hergestellt werden.

- 20 Bei den herbiziden Mitteln können die Konzentrationen der Wirkstoffe in den üblichen Formulierungen verschieden sein. In benetzbaren Pulvern variiert die Wirkstoffkonzentration z.B. zwischen etwa 10 % und 95 %, der Rest besteht aus den oben angegebenen Formulierungszusätzen. Bei emulgierbaren
- 25 Konzentraten ist die Wirkstoffkonzentration etwa 10 % bis 80 %. Staubbörmige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20 % an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 2 bis 20 %. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksamen Verbindung flüssig oder fest vorliegt und
- 30 welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

- 35 Zur Anwendung werden die handelsüblichen Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei benetzbaren Pulvern und emulgierbaren Konzentraten mittels Wasser. Staubbörmige und granuliert Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung nicht mehr mit weite-

ren inerten Stoffen verdünnt. Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge. Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,05 und 10,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, 5 vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,1 und 5 kg/ha.

Herstellungsbeispiele:

10 Beispiel 1

2-/4-(6-Methylchinolyl)-2-oxy-phenoxy⁷-propion-
säureäthylester

15 Zu 2,9 g NaH (80 %-ig in Öl) in 100 ml absolutem Dimethyl-
formamid werden 21 g (0.1 Mol) 2-(4-Hydroxy-phenoxy)-pro-
pionsäureäthylester unter Stickstoffatmosphäre zugetropft.
Man läßt abreagieren, bis kein H₂ mehr entweicht, fügt
dann 17.7 g (0.1 Mol) 6-Methyl-2-chlorchinolin hinzu und
20 rührt 2 Stunden bei 100°C. Den Fortgang der Reaktion kon-
trolliert man dünnschichtchromatographisch. Nach Beendigung
der Reaktion kühlt man ab, filtert und engt das Filtrat im
Vakuum weitgehend ein. Der Rückstand wird in Chloroform
aufgenommen, über eine kurze Kieselgelschicht filtriert und
25 die Lösung im Vakuum eingedampft. Man erhält 30.7 g (89.2 %
d.Th.) des reinen Produktes. n_D^{35} : 1,5853.

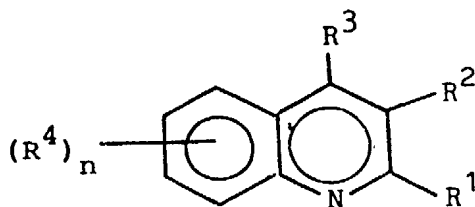
Beispiel 2

30 2-/4-(8-Isopropylchinolyl)-4-oxy-phenoxy⁷-propion-
säureäthylester

Zu 2,9 g NaH (80 %-ig in Öl) in 100 ml absolutem Dimethyl-
formamid werden 21 g (0.1 Mol) 2-(4-Hydroxy-phenoxy)-pro-
35 pionsäureäthylester unter Stickstoffatmosphäre zugetropft.
Man läßt abreagieren, fügt dann 20,5 g (0.1 Mol) 8-Isopro-
pyl-4-chlorchinolin zu und rührt 3 Stunden bei 100°C.
Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1 angegeben. Man
erhält 35 g (92.5 % d.Th.) des Produktes. n_D^{35} : 1,5641.

40

Analog dazu wurden hergestellt:



5

| Beisp. Nr. | R ¹ | R ³ | R ² | (R ⁴) _n | Phys. Daten |
|---------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 10 | | | | | |
| 3 | | H | H | 8-NO ₂ | n _D ³⁵ : 1.6001 |
| 4 | " | H | H | 5-NO ₂ | Fp.: 65°C |
| 15 | | | | | |
| 5 | " | CH ₃ | H | 7-Cl | n _D ³⁵ : 1.5849 |
| 6 | " | H | H | 8-CH ₃ | n _D ³⁵ : 1.5798 |
| 20 | | | | | |
| 7 | " | H | Br | H | Fp.: 70°C |
| 8 | " | Cl | H | H | n _D ³⁵ : 1.5920 |
| 9 | H | | H | 8-Cl | n _D ³⁵ : 1.5963 |
| 25 | | | | | |
| 10 | H | " | H | H | n _D ³⁵ : 1.5857 |
| 11 | H | " | C ₆ H ₅ | 7-CF ₃ | n _D ³⁵ : 1.5818 |
| 30 | | | | | |
| 12 | CH ₃ | " | Cl | 6,8-Cl | Fp.: 103°C |
| 13 | H | " | H | 7-Cl | n _D ³⁵ : 1.5915 |
| 14 | C ₆ H ₅ | " | H | H | Öl |
| 35 | | | | | |
| 15 | H | " | H | 7-CF ₃ | Fp.: 73°C |
| 16 | H | " | H | 6-C ₃ H ₇ (i) | n _D ³⁵ : 1.5744 |

In analoger Weise werden erhalten:

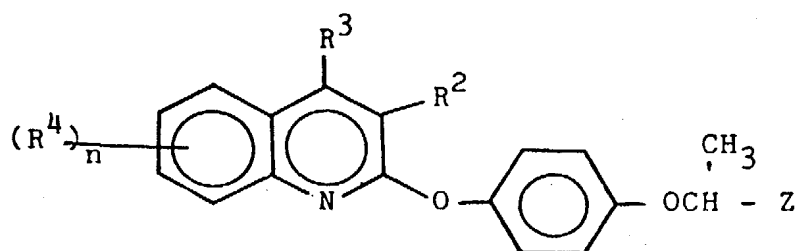


Tabelle:

| Beisp. Nr. | R ₂ | R ₃ | (R ⁴) _n | Z | Phys. Daten |
|---------------|----------------|----------------|--------------------------------|---|----------------|
| 17 | H | H | 7-CH ₃ | -COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃ | |
| 18 | H | H | 7-CH ₃ | -COOCH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)-OCH ₃ | |
| 19 | H | H | 7-CH ₃ | -COOCH ₂ CH ₂ CH ₂ -Cl | |
| 20 | H | H | 7-CH ₃ | -COOCH ₂ -CH = CH ₂ | |
| 21 | H | H | 7-CH ₃ | -COOCH ₂ -C≡CH | |
| 22 | H | H | 7-CH ₃ | -COO- | |
| 23 | H | H | 7-CH ₃ | -COOCH ₂ -COOCH ₃ | |
| 24 | H | H | 7-CH ₃ | -COOCH(CH ₃)-COOC ₄ H _{9(n)} | |
| 25 | H | H | 7-CH ₃ | -COO- | |
| 26 | H | H | 7-CH ₃ | -COSC ₂ H ₅ | |
| 27 | H | H | 7-CH ₃ | -CONH ₂ | |
| 28 | H | H | 7-CH ₃ | -CONHC ₂ H ₅ | |
| 29 | H | H | 7-CH ₃ | -CON(CH ₃) ₂ | |
| 30 | H | H | 7-CH ₃ | -CONH- | |
| 31 | H | H | 7-CH ₃ | -COOH | |
| 32 | H | H | 7-CH ₃ | -COONa | |
| 33 | H | H | 7-CH ₃ | -COOK | |
| 34 | H | H | 7-CH ₃ | -COO-N=C(CH ₃) ₂ | |
| 35 | H | H | 7-CH ₃ | -CS-NH ₂ | |

Formulierungsbeispiele:Beispiel A

- 5 Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus
15 Gew.-Teilen Wirkstoff der allgemeinen Formel I mit
den Resten R^1 bzw. R^3 der Formel II
75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösungsmittel
und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol (10 AeO) als
10 Emulgator.

Beispiel B

- 15 Ein in Wasser leicht dispergierbares benetzbares Pulver wird
erhalten, indem man
25 Gew.-Teile Wirkstoff der allgemeinen Formel I mit
den Resten R^1 bzw. R^3 der Formel II
64 Gew.-Teile kaolinhaltiges Quarz als Inertstoff
10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Kalium
20 und 1 Gew.-Teil oleylmethyltaurinsaures Natrium als Netz-
und Dispergiermittel
mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

Beispiel C

- 25 Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man
10 Gew.-Teile Wirkstoff der allgemeinen Formel I mit
den Resten R^1 bzw. R^3 der Formel II
und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff
30 mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

Beispiel D

- Ein Granulat besteht z.B. aus etwa
35 2 bis 15 Gew.-Teilen Wirkstoff der allgemeinen Formel I
mit dem Resten R^1 bzw. R^3 der
Formel II

85 bis 98 Gew.-Teilen inerten Granulatmaterialien, wie
z.B. Attapulgit, Bimsstein und
Quarzsand.

5

Biologische Beispiele

1. Vorauflaufwirkung

10

Samen verschiedener wirtschaftlich wichtiger Unkräuter
und Ungräser wurden in Töpfen mit sandigem Lehmboden
ausgesät und mit Abdeckerde bedeckt. Die als benetzbares
Pulver formulierten erfindungsgemäßen Verbindungen wurden
15 in Form wäßriger Suspensionen bzw. Emulsionen mit einer
Wasseraufwandmenge von 600 l/ha anschließend auf die
Erdoberfläche gesprüht. Anschließend wurden die Töpfe im
Gewächshaus aufgestellt und die Versuchspflanzen unter
guten Wachstumsbedingungen kultiviert. Nach ca. 3 Wochen
20 erfolgte eine visuelle Bonitur der Pflanzenschädigung.
Die durch die Versuchspräparate verursachte Schädigung
bzw. Abtötung wurde in Prozenten im Vergleich zu unbehan-
delten Pflanzen erfaßt.

25

Die Ergebnisse dieser Versuche (Tabelle 1) zeigen, daß
die erfindungsgemäßen Verbindungen bei Dosierungen von
2,4 kg AS/ha wirtschaftlich bedeutsame Schadgräser ver-
nichten, während dikotyle Pflanzen vollkommen geschont
werden. Die Schädigungen der Testpflanzen sind in folgen-
30 dem Schlüssel angegeben:

35

0 = ohne Schädigung
1 = 0 - 20 % Schädigung
2 = 20 - 40 % Schädigung
3 = 40 - 60 % Schädigung
4 = 60 - 80 % Schädigung
5 = 80 - 100 % Schädigung

- 14 - - 18 -

Tabelle 1:

Herbizide Wirksamkeit gegen Ungräser und Unkräuter im
Vorauslauf

5

| Verbindung | Dosis kg AS/ha | AVF | ALM | SAL | LOM | ECG | SIA | STM |
|------------|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| gem.Besp.1 | 2,4 | 4 | 4 | 5 | 5 | 5 | 0 | 0 |

10

Abkürzungen:

AVF = Flughafer

ECG = Hühnerhirse

ALM = Ackerfuchsschwanz

SIA = Ackersenf

SAL = Borstenhirse

STM = Vogelmiere

LOM = Raygras

AS = Aktivsubstanz

15

2. Nachauflaufwirkung

20

Verschiedene wirtschaftlich bedeutende Ungräser und Unkräuter wurden in Töpfen mit sandiger Lehmerde ausgesät und unter Gewächshausbedingungen bis zum Dreiblattstadium der Gräser (insgesamt 3 Wochen) angezogen. Anschließend wurden die erfindungsgemäßen Verbindungen als wäßrige Verdünnungen von 20 %-igen Spritzpulvern auf das Pflanzenmaterial appliziert, wobei das Volumen der Spritzbrühe einer Menge von umgerechnet 600 l/ha entspricht. Die Pflanzen wurden unter Gewächshausbedingungen aufgestellt und ca. 3 Wochen später auf Schadwirkung visuell bonitiert.

25

30

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen im Nachauflauf dazu, unerwünschte Ungräser zu vernichten, während dikotyle Pflanzen nicht oder nur unwesentlich geschädigt werden.

20.01.81

3101544

- 15 - 19 -

Tabelle 2:

Herbizide Wirksamkeit gegen Ungräser und Unkräuter im
Nachauflauf

5

| Verbindung | Dosis kg AS/ha | SAL | LOM | ECG | CRS | STM |
|------------|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| gem.Besp.1 | 2,4 | 5 | 4 | 5 | 0 | 1 |

10

Abkürzungen:

SAL = Borstenhirse

CRS = Saatwucherblume

LOM = Raygras

STM = Vogelmiere

ECG = Hühnerhirse

AS = Aktivsubstanz

DERWENT-ACC-NO: 1982-70390E

DERWENT-WEEK: 198234

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Quinolinyloxy-phenoxy-propionic acid
derivs. useful as selective herbicides

INVENTOR: BAUER K; KNORR H ; MILDENBERG H

PATENT-ASSIGNEE: HOECHST AG[FARH]

PRIORITY-DATA: 1981DE-3101544 (January 20, 1981)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE |
|---------------|-----------------|-----------------|
| DE 3101544 A | August 19, 1982 | DE |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO | APPL-DATE |
|---------------|------------------------|----------------|------------------|
| DE 3101544A | N/A | 1981DE-3101544 | January 20, 1981 |

INT-CL-CURRENT:

| TYPE | IPC DATE |
|-------------|----------------------|
| CIPS | A01N43/42 20060101 |
| CIPS | C07D215/227 20060101 |
| CIPS | C07D215/233 20060101 |

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3101544 A

BASIC-ABSTRACT:

Quinoline derivs. of formula (I) are new; (where one of R₁ and R₂, pref. R₁, is a gp. of formula -O-Ar-O-CHMe-Z and the other is H, 1-4C alkyl, phenyl, Cl or Br; where Ar is p-phenylene and Z is COOR₅, COSR₆, CONR₇R₈, CSNH₂, CON(R₉)NR₁₀R₁₁ or CN; R₂ is H, 1-4C alkyl, Cl, Br, CN or 2-5C alkoxycarbonyl; R₄ is H, 1-4C alkyl, 1-4C alkoxy, di(1-4C alkyl)amino, NO₂, CF₃, or halogen; n is 1 or 2, or can be 0 when R₂ is not H; R₅ is (i), H, (ii) 1-2C alkyl opt. substd. by 1-6 halogen atoms or by OH, 1-6C alkoxy, 1-4C alkylthio, 2-12C alkoxyalkoxy, 1-2C haloalkoxy, methoxyethoxyethoxy, mono- or di(1-4C alkyl)amino, Ph, oxiranyl or Ar'O, where Ar' is phenyl opt. mono- or disubstd. by halogen or 1-4C alkyl, (iii) 5-6C cycloalkyl, halocycloalkyl or cycloalkenyl, (iv) 3-6C alkenyl or haloalkenyl, (v) 3-4C alkynyl, opt. mono- or disubstd. by 1-6C alkyl, Ph, halogen or 1-2C alkoxy, (vi) phenyl opt. mono-, di- or trisubstd. by 1-4C alkyl, 1-4C alkoxy, halogen, NO₂ or CF₃; (vii) furfuryl or tetrahydrofurfuryl, (viii) N=CR₁₂R₁₃ CR₁₄R₁₅-COOR₁₆, or CR₁₄R₁₅-CN, where R₁₂ and R₁₃ are 1-4C alkyl, R₁₄ and R₁₅ are H or Me, and R₁₆ is H, 1-4C alkyl or a cation; or (ix) a cation; R₆ is (i) 1-6C alkyl opt. substd. by 1-4C alkoxy, halogen or Ar'', where Ar'' is phenyl opt. mono-, di- or trisubstd. by 1-4C alkyl or halogen, (ii) 3-6C alkenyl, or (iii) phenyl opt. mono- di-or trisubstd. by 1-4C alkyl and/or halogen; R₇ and R₈ are H, 1-6C alkyl, 1-6C hydroxyalkyl, 5-6C cycloalkyl, or phenyl opt. mono-, di- or trisubstd. by 1-4C alkyl, 1-4C alkoxy, halogen, or CF₃, provided that R₇ and R₈ are not both phenyl, or NR₇R₈ is pyrrolidino, piperidino or morpholino; R₉ is H or Me; R₁₀ is H, Me or Et; R₁₁ is H, Me, Et or Ph).

(I) are selective herbicides esp. useful for post-emergence control of weed grasses in broad-leaved crops. They may also be useful as plant growth regulators at low application rates.

TITLE-TERMS: QUINOLINYL OXY PHENOXY PROPIONIC ACID
DERIVATIVE USEFUL SELECT HERBICIDE

DERWENT-CLASS: C02

CPI-CODES: C06-D02; C12-P01; C12-P06;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M2 *01* Fragmentation
Code D011 D012 D013 D014 D021 D022
D023 D621 F011 F012 F014 F100 F111
F113 F423 F433 F653 G003 G010 G011
G012 G013 G014 G015 G016 G017 G019
G030 G039 G050 G100 G111 G112 G113
G552 G553 G562 G563 G599 H102 H103
H141 H142 H181 H211 H341 H342 H343
H401 H402 H481 H482 H5 H521 H541 H542
H543 H581 H582 H583 H598 H600 H601
H602 H603 H608 H609 H621 H622 H641
H642 H643 H681 H682 H683 H684 H685
H686 H689 H716 H721 H731 H8 J011 J012
J013 J171 J211 J241 J261 J271 J272 J290
J341 J361 J371 J390 K620 K820 K840 L142
L145 L650 L660 L699 M1 M113 M121 M123
M126 M132 M135 M141 M143 M150 M210
M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220
M221 M222 M223 M224 M225 M231 M232
M233 M240 M263 M271 M272 M273 M280
M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314
M315 M316 M321 M322 M323 M331 M332
M333 M334 M340 M342 M343 M344 M349
M352 M353 M362 M373 M381 M383 M391
M392 M393 M412 M511 M520 M521 M531
M532 M533 M540 M541 M542 M630 M710
P130 P142 P143 P144

UNLINKED-RING-INDEX-NUMBERS: ; 00012